

C.A. 德米特里耶夫 著



肥皂和洗涤剂

食品工业出版社

肥皂和新洗滌剂

[苏] C. A. 德米特里耶夫著

吳炳輔 白明彰 譯

王 載 紘 校

食品工業出版社

1958年·北 京

內 容 介 紹

本書是蘇聯科學院的科學普及叢書之一。以通俗的體裁回答了廣大讀者感到興趣的有關洗滌劑的一些問題。並介紹了洗滌過程中所發生的複雜的物理化學變化的科學基本知識。

讀了這本書可以幫助我們了解：肥皂的沿革、肥皂用什麼原料做的、肥皂怎樣做成的、肥皂洗滌作用的理論、肥皂的種類、肥皂的優缺點和為什麼要用新的合成洗滌劑來代替肥皂、合成洗滌劑和天然洗滌劑的基本類型等問題。

本書可供中學文化水平的一般讀者閱讀，也可供肥皂廠的工人和管理人員學習之用。肥皂的生產者可以閱讀，廣大的肥皂消費者也可以閱讀。

С. А. ДМИТРИЕВ
МЫЛА И НОВЫЕ МОЮЩИЕ
СРЕДСТВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА, 1953

本書根據蘇聯科學院出版社莫斯科1953年版譯出

肥皂和新洗滌劑

〔蘇〕С. А. 德米特里耶夫著

吳炳輔 白明彰 譯

王載紱 校

*

食品工業出版社 出版

（北京市廣安門內白廠路）

北京市書刊出版業營業許可證出字第102號

北京市印刷二廠印刷

新華書店發行

*

787×1092公厘 $1\frac{5}{8} \times 4\frac{3}{8}$ 印張·90,000字

1958年3月第1版

1958年3月北京第1次印刷

印數：1—1,500 定價：(10) 0.70元

統一書號：15665·食143·(194)

目 次

序.....	4
第一章 緒論.....	5
第二章 肥皂—最古老的洗滌劑.....	9
第三章 肥皂的制法.....	35
第四章 肥皂洗滌作用的理論.....	62
第五章 肥皂的优点和缺点.....	94
第六章 油脂洗滌剂的类型.....	107
第七章 新洗滌剂.....	114
第八章 天然洗滌剂.....	134
結語	138
参考文献	139

序

肥皂已經成为每个人最必需的物品，而且在我們生活中早已是普通的东西了。然而好多人不曉得它的許多有趣和有益的知識。肥皂之作为洗滌剂是大家都知道的，然而却很少有人知道，肥皂还有什么其他性質，使它能在工業、農業和医学上得到广泛的应用。也不是所有的人都能正确地理解，这种旧洗滌剂有什么缺点，它的洗滌作用的机理如何，为什么要用新的合成洗滌剂来代替肥皂（首先在洗滌織物时）。

在本書里著者並不想詳盡地講述洗滌剂对于国民經济如何重要，而只想尽可能地以通俗的体裁回答广大讀者感到兴趣的一些問題，並向讀者介紹在簡單而習見的洗滌操作中所發生的复杂的物理化学过程的科学基本知識。

我們这本小冊子是供受过中等教育的讀者們閱讀的。本書編排的方法在使讀者能循序漸進地讀到所有專業的科学技术概念和術語，从而逐漸成为了解上述知識的人。

这里应当向 И. А. 列賓捷尔院士，以及 А. Б. 托布曼教授和 Д. А. 羅日捷斯特文斯基教授對本書所提出的批評和意見致以謝意。

C. A. 德米特里耶夫

第一章 緒論

肥皂是知道最早、而且使用最普遍的一种洗滌劑。它是以鹼作用于油脂或脂肪酸而制成的，从化学观点看来，它是脂肪酸的鈉鹽或鉀鹽。下面將要談到肥皂的較准确的定义。

关于肥皂的洗滌作用，到目前为止，我們还不能从它的發展历史中整理出可靠而系統的材料。显然，这是由于肥皂的制造和利用是起源于久远的古代。我們現在所能知道的，只是在某种程度上能說明这个問題的一些片断的历史事实吧了。

譬如，早在古羅馬就用过糠、某些植物的汁液和所謂“漂白土”来洗东西。在人类文化的初期很早就已經曉得了粘土的洗滌性能，由于粘土在海水中也能洗掉污垢，所以沿海居民应用的特別广泛。

羅馬也用長时期放置的尿所制成的尿酸鹽来洗滌織物和羊毛。尿是特地为此而收集的，在当时它甚至是买卖和交換的对象。

公元前 79 年，意大利的古城龐培当威苏維火山噴發时被灰和熔岩掩埋住了，挖掘这个古代城廓的时候，甚至發現了一所当时的澡堂。

肥皂在俄罗斯是在那一年在什么地方开始出現的，关于这个問題的准确記載是不清楚的，但是曉得早在俄国建国的时期，即在俄罗斯公国的时期就到处出現了“蒸汽浴室”，洗滌也成为俄罗斯人民的經常需要了。例如，在写于十二世紀初的古俄罗斯文献的著名作品“时代的故事”（Повести временных лет）中指出过这件事情。

在文献中發現过这样的記載，十三世紀时沿伏尔加河中
游，居民們从灰中获得大量的鉀碱，特别是在科斯特羅馬，鉀
碱还用来制造肥皂，那个地方“以特别的技艺制造了肥皂，也
运送出口”^①。因为鉀碱在一般条件下不能皂化油脂，因而可
以知道在那个时候科斯特羅馬人已經有本領用石灰处理鉀碱
而使它变成苛性鉀。我們知道，当时俄罗斯全境都已經有肥皂
的生产了。在科斯特羅馬和舒依(舒維)地区，制皂是流行的
職業。那个地方制造出許多不同种类的肥皂，其中有配入玫
瑰油香料的香皂。所有这些，都表示十三世紀俄罗斯的肥皂
制造已經帶有工業性質，並已超出家庭生产的範圍了。

在1674年的档案^②里，找到了瑞典大使館人員基尔布赫
尔的关于俄罗斯工厂內鉀碱被用于肥皂生产的报导。在1803
年，B.謝維尔金院士曾报导，在瓦尔戴生产的肥皂是“坚实的
和黃色的”^③。甚至在彼得一世时肥皂在俄国已經到处大規模
地生产了。由俄罗斯化学生产史学家 И. М. 路科揚諾夫 教
授在档案中所發現的材料和文件是上述情况的証据。他写过，
彼得一世“不仅把鉀碱当作一种出口商品，……而且还当作
玻璃和肥皂生产的原料”^④。

从上述报导中所引用的事实，可以作出有趣的結論：第
一，俄罗斯肥皂制造業是独立發展的；第二，当时俄罗斯技
师的制皂知識和技术有很高的水平。事实上，在謝維尔金的

① А. Ф. 卡普斯欽斯基，俄罗斯無机化学和物理化学史，苏联科学出版社，
1949。

② 中央国家古代文獻档案。

③ И. М. 路科揚諾夫：十九世紀以前的俄罗斯化学工艺史和化学工業
史，苏联科学出版社，卷Ⅱ，35頁，1949。

④ 同上。

报导中除了談到瓦尔戴地区善于生产“坚实的和黄色的”肥皂外，还談到好多事情。我們知道，用苛性鉀皂化油脂时得到深顏色的、液体或膏狀的鉀肥皂——“綠皂”。为了从液体的鉀皂制得固体的“坚实的和黄色的”肥皂，需要在煮沸的鉀皂里加入食鹽，食鹽把肥皂提純，使顏色变淺，並使它变成硬而黃的鈉皂。这里也就大致可以看出科斯特羅馬人有了这样的特殊技艺才能够制造肥皂並能把肥皂“运送出口”。

十八世紀以前，西欧的肥皂生产帶有家庭制造的性質，因此不能廣闊的傳播。肥皂照例是在葯房里做出來的。歐洲的制皂工業始于1791年。純碱的工厂生产方法（經石灰加工后变成苛性鈉）發現以后，歐洲才有大規模的肥皂生产機構。在这以前，在国外是以苛性鈉皂化油脂制造固体肥皂，而苛性鈉是在葯房中由天然的、植物的或湖沼的純碱制得的。这些原料是从埃及运来的，价格昂貴。液体肥皂則由俄罗斯鉀碱制成。人造苛性鈉的应用降低了肥皂的价格，使肥皂成为广大消費者可以享受到的东西。

在十八到十九世紀，肥皂制造業發展史是以肥皂产量的逐漸增長、工艺过程的研究和改进、原料来源的扩大和增加为特征的。仅在二十世紀初叶在現代机器技术的基础上，肥皂的生产才开始了急劇的發展。

在俄罗斯尽管固体鈉皂的制取法已經知道差不多七百多年了，但是在阻止俄罗斯科学和技术發展的、把制皂工業包办給外国人的沙皇制度下，祖国的肥皂制造業得不到廣闊的發展。俄国有供制皂業用的广大原料基地，但1914年肥皂的生产量只不过达到18万吨，而主要还是以进口的油料制造出来的，因为，70%以上的油料是椰子油，棕櫚仁油以及所謂“澳洲油”等。举例說吧，1913年俄国差不多进口了四

万吨澳洲油和四万吨椰子油。1914~1917年第一次世界大战，以及后来的外国干涉和內战期間，差不多破坏了薄弱的俄国制皂工業，由于这种結果，肥皂的生产急剧地縮減。只有完全击破干涉者並消灭白匪帮殘余以后，苏維埃政权才能着手恢复被破坏了的工業。由于有計劃地、合理地利用国产原料，恢复了遭到破坏的制皂工厂，並进行了技术装备，苏联在最短期內就結束了制皂工業的恢复阶段。1927年苏联的制皂工業又重新上升到1914年的肥皂生产水平。1928年仅国营制皂厂即生产了184,000吨肥皂。

原料基地的进一步扩展，具有現代技术的許多新工厂的建立，生产过程的加强，油脂預先裂解和油脂氫化等方法的使用，国营制皂工業，在第一个五年計劃末（1932年），肥皂年产量便提高到357,000吨，1937年达478,000吨，1938年达588,000吨，其后，肥皂的产量平均每年增加25~30%。

与苏联制皂工業的蓬勃發展相反，許多欧洲国家在第一次世界大战之后，肥皂生产縮減了。一方面是由于广大居民購買力降低而引起需求的下降；另一方面是由于統治壟断者的意圖，他們要保持高昂的肥皂售价。

約·維·斯大林在“苏联社会主义經濟問題”这部著作里清楚地指出，現代資本主义生产的目的是获得最大限度的利潤，而並不关心滿足人民的需要。

1941年，法西斯德国背信棄义，向我們祖国进犯，苏联部分領土暫時淪陷，許多制造企業受到損失——在战时，肥皂的生产增長速度縮減了一些。但是，甚至在我們祖国处于严重的战争时期里，苏联政府仍然保證了苏联人民及其軍隊足够数量的肥皂，从而与別的方法一起預防了流行病的發生。

在許多工業部門中作为輔助材料的肥皂，已很有成效地被新的合成洗滌剂和潤湿剂所代替了。採用这种办法，能够增加居民实际需要的肥皂数量，同时大大地扩充制皂工業原料和生产基地。1947年，也就是偉大的衛國战争后兩年，在所有参加第二次世界大战的国家中，苏联首先取消了供应居民食用品和工業品的配給制度，並增加了肥皂产量，使居民对肥皂的需求完全感到滿足；在食用品和工業品第六次減价以后，苏联肥皂制品已經減价一半以上。

由于在苏維埃政权建立的初年便广泛地开展科学研究工作，苏联在1934年就揭露了肥皂洗滌作用的机理。成熟的理論概念幫助我們确定了对用作洗滌剂物質的基本要求。依据这种理論观点，成功地了解並解釋了肥皂的优点和缺点，而进一步开展的研究，在消除肥皂的缺点上和寻找新的洗滌剂上获得了相当的进展。

第二章 肥皂——最古老的洗滌剂

用油脂和碱制成的肥皂是现代广泛应用的一种最老的洗滌剂。各种不同的有机物質和無机物質用来当作制造各种类型肥皂的原料。有机物質包括油脂、松香、合成脂肪酸、汽油和其他几种物質。無机物質則包括苛性鈉和苛性鉀、純碱、鉀碱、石灰、食鹽、洗滌粘土和漂白粘土、硅酸鈉（通称水玻璃）、等等。

制造肥皂用的有机原料

脂肪和油

每一个动物机体和植物机体內都有脂肪生成。动物脂肪主要是儲存在皮下的脂肪組織里和腹腔里；脂肪也發現在机

体的許多其他部分（骨骼、肌肉、腎臟、肝臟、心臟等）。

植物中的脂肪質，照例是聚积在种子里，但是也發現在叶、根和皮里。已經确定，地上植物中，大約有四分之三都能制造和儲存脂肪。

脂肪在动物和植物的生活中起着各种巨大的作用，但是这些作用的闡述与我們的这本概論無關。我們只是指出，脂肪正是高热值的食品，譬如，在机体消化时脂肪放出的热量比蛋白質和碳水化合物（糖、淀粉等）要大得多。

燃燒 1 克脂肪放出 9,500 卡的热

燃燒 1 克蛋白質放出 5,800 卡的热

燃燒 1 克碳水化合物放出 4,000 卡的热

动物体能够儲存大量的脂肪，同时根据需要的程度来消耗它。我們知道，动身到遙远地区去产卵的魚类，在路途上可以消耗已經聚集起来的脂肪儲蓄品而不吃东西，在起点和終点上捕获的魚在脂肪含量上的不同証实了这件事情。有时候脂肪就像是放在下边的枕垫，动物的某种器官就固定在它的上面。

脂肪是不良导热体，因此，它能使动物抵御严寒。海象、海豹和其他的北方动物，因为在皮下积聚有相当厚的脂肪，所以能够耐寒。

同时要注意，大多数的动物在一年的不同時間里，体内各个部分所儲存的脂肪是不同的。譬如說，在鯊魚的肝臟里是一种类型的脂肪，头里边的是另一种脂肪，鰭里的是第三种，肉里的是第四种，骨骼里的又是第五种类型的脂肪。由此可知，採自动物尸体上的工業用脂肪在本質上是几种类型的脂肪的混合物。差不多任何熔化了了的脂肪很慢的冷却时，我們就会亲眼看到：在一定的温度下一部分脂肪硬化了，而

其余部分仍是液体的。这就表明在脂肪里至少是混有兩種类型的脂肪。这种方法能够用来分离某些脂肪混合物。

在植物种籽还没有生長出从周圍环境里攝取养料的器官的时期，植物的营养来源就是种籽里所含的脂肪。

在商業上和技术上从很早时期以前就習慣于把来自动物的脂肪叫做脂肪物質，而把来自植物的叫做油。只有奶油是例外。但是具有香味，且易揮發的香精油，以及源于矿物，主要是源于石油的潤滑油，也都称为油。动物脂肪与植物油的構造相同，並且化学性質也差不多一样。香精油及矿物油有着完全不同于脂肪的化学結構、另一种性質和用途，这是要記住的。

工業上应用各种極不同的脂肪物質：脂肪——牛脂、羊脂、猪脂、骨脂、鯨脂、海象脂、海豹脂、海豚脂、鯊魚脂等等。油——向日葵油、大蕨籽油、亞蕨籽油、棉籽油、松香油、桐油、豆油、芥籽油、玉蜀黍油、芝麻油、罌粟籽油、扁桃油、橄欖油、椰子油、棕櫚油、棕櫚仁油、蓖麻油等等。

有些脂肪完全没有气味，而大部分的脂肪除鯨脂（海生动物脂肪）外都有較輕微的特殊气味，鯨脂則放出强烈的难聞的气味。固体的植物油和动物脂肪，通常是白色或黄色的。液体油脂主要是植物油，其顏色为从黄色到深褐色。經压榨法从植物种籽或經熔煉法自动物尸体得到的粗油脂混杂有粘性物質、树脂狀物質、蛋白質、有色的和有香味的物質、脂肪的各种腐敗产物、脂肪酸、水分、以及各种机械性杂质（食油种籽壳的小顆粒、塵埃等）。这些杂质通常是在提取油脂的过程中从加工的原料进入油脂里去的。因此油脂的純淨程度和原料的質量、提取的方法等有关。某些油脂在空气里放一些时候会变暗，甚至会有难聞的气味和味道。油脂变暗和气

味变坏的原因，主要是由于这种不稳定的杂质比油脂本身易于氧化、分解和树脂化，所以引起了颜色和气味的变坏，油脂本身也部分地遭到破坏。

制得的油脂必须把这些杂质除去后才能使用，特别是供食用。现代应用一系列的物理法、物理化学法、化学法来提纯油脂，这在技术上称作精炼。

物理法包括：（甲）澄清；（乙）用来分离个别的机械性杂质的过滤和离析，（丙）在真空器械里，也就是在一种抽走空气从而降低了压力的器皿里，加热油脂时挥发性杂质的蒸馏。在真空中，也就是在低压下，所有物质蒸发时的温度比它在敞口器皿中的沸点要低得多。

油脂受热时不蒸发，可是加热到 300°C 时开始分解而形成腐蚀性的蒸汽。在真空中温度为 200°C 时，游离脂肪酸从油脂中蒸发掉，因此油脂变成中性的。极强烈地抽空，例如所谓“高度真空”时，器皿中的压力变到 0.001 毫米水银柱以下（标准大气压为 760 毫米），这时油脂也开始蒸发。在科学与技术中蒸馏脂肪和油时就是利用油脂的这种性质。

物理化学法包括：（甲）漂白——利用所谓漂白粘土，例如，腐植土（Гумбрин），阿斯卡尼特（Асканит）处理脂肪，漂白粘土吸附染色体及其它溶于油脂的杂质；（乙）水化作用——将油脂与少量热水混合，结果油脂中的粘液状物质及其它物质凝结而落到沉淀物中。

化学法包括：（甲）用碱中和游离脂肪酸，这时形成肥皂，把蛋白质、粘液质及其他杂质等都带入沉淀中，这是应用在技术上的精炼油脂的主要方法；（乙）用硫酸处理油脂，结果杂质被树脂化，然后利用上面列举的一种方法，将它分离出来。

不久以前，利用阳光的作用漂白油脂。在阳光的影响

下，空氣的氧破壞染色物質。我國南部地區普遍用這個方法淨化許多的油（罌粟籽油，棉籽油及其它）。可是在目前幾乎不再用這個方法了。

近代的油脂工業視油脂原料的類型和狀態而採用不同的物理法、物理化學法和化學法來精煉油脂。

人們應用各種的方法（吹入蒸汽，煮沸油脂，各種化學物質和油脂作用及其它）以除掉惡劣的氣味——脫臭作用（Дезодорация 一詞來自拉丁文 odor，是氣味的意思）。但是有些油脂（例如魚油），用普通的方法是去不掉它的臭味的。只有改變魚油的化學組成，例如利用加氫作用（見後面）才能除去魚油的氣味。

從油脂混合物中分離出來的個別的脂肪是一種巨大分子的有機物質。脂肪僅由三種元素碳(C)、氫(H)和氧(O)所組成。依油脂性質的不同，而含有 36~55 個碳原子，這些碳原子彼此以開鏈（未閉合的）形式連結起來。每一個碳原子從它的四個價（鍵）中用掉兩個或三個與相鄰的碳原子連結。同碳原子的剩餘的自由鍵連結的是氫原子（每一個分子中含 80~110 個）和氧原子（9~10 個原子）。

脂 肪 酸

油脂是高級脂肪酸與甘油互相作用的產物，在化學名詞上稱作甘油三酸酯。每個甘油分子上連結有三個分子組成相同或相異的脂肪酸。

從第 18 頁的油脂結構式看出，脂肪酸基是經氧原子與甘油基結合的。這種化合物在有機化學中叫酯。

油脂中所含的脂肪酸是生產肥皂的主要原料。因此我們必須先研究它的結構和性質。

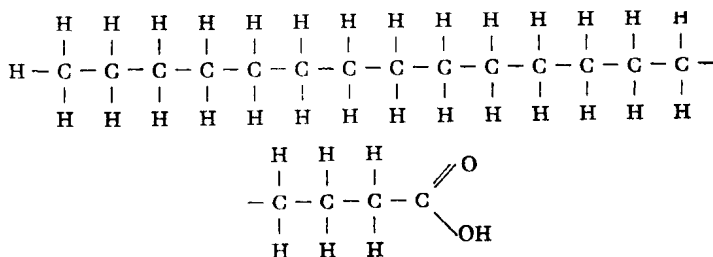
脂肪酸是以其分子中的羧基(—COOH, 或按另一种結構形式— $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$)为特征的。基中的氫使得这些物質表现出酸性来。

油脂中發現有 40 种以上的不同的脂肪酸, 在它們的鏈中含有多达 30 个(蜂蜡酸)或甚至更多的碳原子。

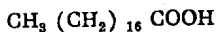
全部脂肪酸能够分成兩組: (1) 飽和脂肪酸, 分子中所含氫原子数为碳原子数的 2 倍; (2) 不飽和脂肪酸, 含氫原子数比碳原子数的 2 倍少 2~10 个。

硬脂酸($\text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{O}_2$)可作为飽和脂肪酸的例子, 分子中含有 18 个碳原子和 36 个氫原子(每有一个碳原子就有 2 个氫原子)。

硬脂酸結構式如下:



或簡写为:

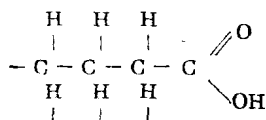
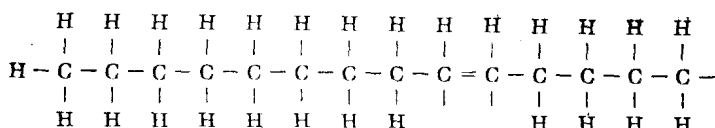


硬脂酸是固体的, 于 70°C 左右熔化。它在各种工業部門中, 都有广泛的应用, 用甘油三硬脂酸酯制造蜡燭也包括在內。

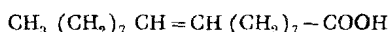
下列脂肪酸可作为不飽和脂肪酸的例子:

1. 油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)。氫原子数比碳原子数的 2 倍少 2。因为它在 14°C 时就已熔化, 所以在室温时为液体。油酸的結

構式如下:



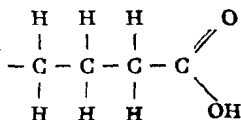
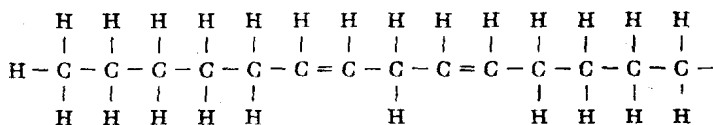
或簡写为:



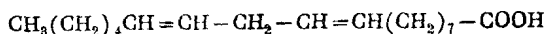
我們在此式中看到一个介于碳原子間的不飽和(双)鍵。

2. 亞油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$)。所含氫原子数比碳原子数的 2 倍少 4。

亞油酸的結構式表明, 分子中有兩個介于碳原子間的不飽和(双)鍵:



或簡写为:

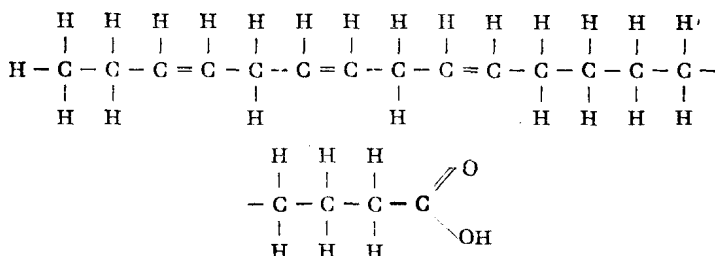


温度高于 -9.5°C 时, 亞油酸是液体, 低于此温度时才硬化。

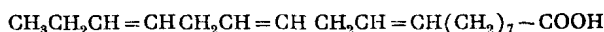
3. 亞麻酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$)。分子中有三个不飽和(双)鍵,

由于这种緣故，其中氢原子数比碳原子数的 2 倍少 6 原子。

亞麻酸的結構如下：



或簡写为：



植物里最先形成脂肪酸，而后与甘油化合成油脂。同样已經确定，植物中的不饱和脂肪酸是由飽和脂肪酸形成的。

固体油脂照例由固体脂肪酸形成，液体油脂主要含不飽和脂肪酸。

自然界里發見有大量的各种不同的脂肪酸，但是制造肥皂时最常用的油脂中却只含有相当少数的几种脂肪酸。其中特别普遍的有：



这是由于並非所有的脂肪酸鹽都表现出同样的去污作用。已經确定，至少含 7 个碳原子的脂肪酸，鈉鹽在水溶液中才具有洗滌作用。随着碳原子数目的增加，洗滌作用也增大。但是碳鏈極長的（18 以上的碳原子）飽和脂肪酸鹽的去污能力降低得很厉害，因此这种脂肪酸，是不适宜于制造肥皂的。例如，硬脂酸鈉帶有由 17 个碳原子組成的飽和碳